Über die Synthese von 1,5-Anthrazolin und 4,5-Phenanthrolin-derivaten

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Eduard Preiswerk
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1939

Über die Synthese von 1,5-Anthrazolin und 4,5-Phenanthrolin-derivaten

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Eduard Preiswerk
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1939

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 2. März 1939.

Prof. Dr. *P. Ruggli*
Dekan.

Herrn *Eduard Preiswerk* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 2. März 1939 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Über die Synthese von 1,5-Anthrazolin und 4,5-Phenanthrolinderivaten*"

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

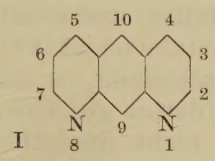
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXII, Fasciculus Tertius, 1939.

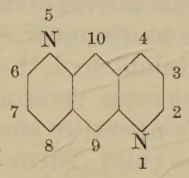
MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Über die Synthese von 1,5-Anthrazolin- und 4,5-Phenanthrolin-derivaten.

In fünf früheren Arbeiten[1]) haben sich *Ruggli* und Mitarbeiter mit dem System (I) beschäftigt; in der vorliegenden Arbeit sollen Synthesen des Systems (II) beschrieben werden.



I

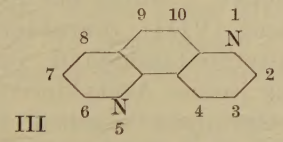


II

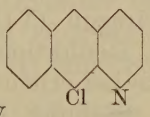
Die Nomenklatur und Bezifferung der Benzo-dipyridine ist in der heutigen Literatur noch nicht einheitlich. Während man für die angularen Körper die Namen o-, m- und p-Phenanthrolin oder neuerdings Diaza-phenanthren gebraucht und drei verschiedene Bezifferungsarten verwendet, wurden die nur in wenigen Beispielen bekannten linearen Systeme als lineare Benzo-dipyridine oder Diaza-anthracene bezeichnet.

Nach Vereinbarung mit der Redaktion des *Beilstein*-Handbuches bezeichnen wir die linearen, dem Anthracentypus entsprechenden Benzo-dipyridine als Anthrazoline und gebrauchen die übliche Anthracen-Bezifferung; demnach heisst (I) 1,8-Anthrazolin, (II) 1,5-Anthrazolin[2]); daneben können die Namen 1,8- bzw. 1,5-Diaza-anthracen als gleichfalls korrekt betrachtet werden.

Für die Phenanthroline werden wir die Bezifferung wählen, die der allgemein angenommenen Bezifferung des Phenanthrens entspricht und in einem Teil der Literatur auch jetzt schon gebraucht wird. Dann kann man die Stellung der Stickstoffatome durch Zahlen wiedergeben (z. B. 1,5-Phenanthrolin für Formel III) und auf die Ausdrücke o-, m- und p- verzichten. Daneben bleibt auch die Bezeichnung Diaza-phenanthrene korrekt, sofern die Stellung der Stickstoffatome entsprechend der Phenanthren-Bezifferung angegeben wird.



III



IV

Die Übertragung der *Skraup*'schen Chinolin-Synthese auf Phenylen-diamine führt bekanntlich immer zur angularen Kondensation (Phenanthroline). Sucht man durch passende Substitution

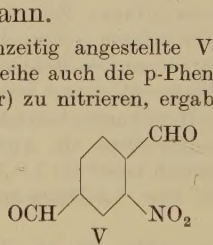
[1]) *P. Ruggli* und Mitarbeiter, Helv. **19**, 439 (1936); **20**, 272, 905, 918 (1937); **21**, 1066 (1938).

[2]) Die gleichfalls mögliche Bezeichnung Anthra-diazoline halten wir für unnötig, da die Voranstellung zweier Zahlen zur Genüge die Anwesenheit von zwei Stickstoffatomen andeutet.

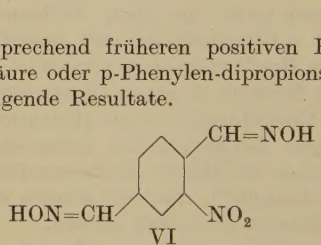
— etwa durch Verwendung von 2,5-Diamino-1,4-xylol — die angulare Kondensation zu verhindern, so bleibt die Reaktion aus[1]). Es ist uns nur eine Ausnahme bekannt: nach einem Patent der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*[2]) entsteht aus 1-Chlor-2-naphtylamin — allerdings in einseitiger Reaktion — eine lineare Verbindung, ein „gechlortes α-Az-anthracen" (IV), für das wir den Namen 9-Chlor-1-anthrazolin vorschlagen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeiten von *J. von Braun* und *J. Nelles*[3]) hingewiesen, welche durch Kondensation von ω-Monochlor-o-xylol mit Pyridin lineare Körper mit einem Stickstoffatom erhielten. Über ein gemischt linear-angulares System vgl. *W. Borsche* und *O. Vorbach*[4]).

Zur Synthese des Ringsystems II wählten wir wieder das Prinzip, zunächst Benzolderivate mit je 2 Kohlenstoff- und Stickstoff-Substituenten in bestimmter Stellung herzustellen, und zwar ausgehend vom Terephtalaldehyd, bzw. Nitro-terephtalaldehyd V[5]). Die (bekannte) Nitrierung verläuft zwar etwas schwierig, so dass sich bei der hohen Temperatur eine teilweise Oxydation zu Nitro-terephtalaldehyd-säure und Nitro-terephtalsäure nicht ausschliessen lässt. Dafür hat man den Vorteil, dass hier nur eine Substanz V entstehen kann.

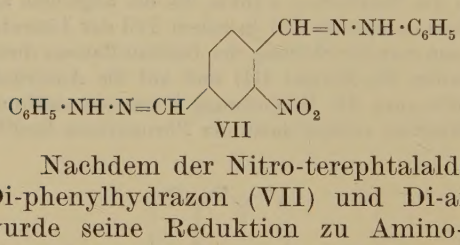
Gleichzeitig angestellte Versuche, entsprechend früheren positiven Ergebnissen in der m-Reihe auch die p-Phenylen-diacrylsäure oder p-Phenylen-dipropionsäure (bzw. deren Ester) zu nitrieren, ergaben unbefriedigende Resultate.



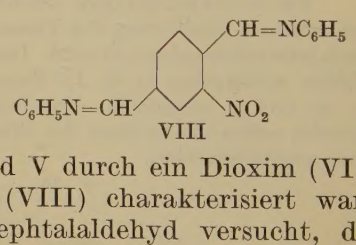
V



VI



VII



VIII

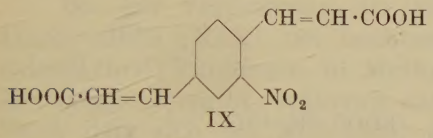
Nachdem der Nitro-terephtalaldehyd V durch ein Dioxim (VI), Di-phenylhydrazon (VII) und Di-anil (VIII) charakterisiert war, wurde seine Reduktion zu Amino-terephtalaldehyd versucht, da dieser letztere bei erneuter Nitrierung (seines Acetylderivates) gleich die richtige Stellung der Stickstoffgruppen ergeben hätte. Die Reduktion des Nitro-aldehyds V liess sich zwar chemisch oder katalytisch durchführen, ergab aber höhere Kondensationsprodukte, die sich weder spalten noch acetylieren liessen. Auch die Hydrierung mit Palladium in acetylierendem Medium gab ein solches Kondensationsprodukt.

---

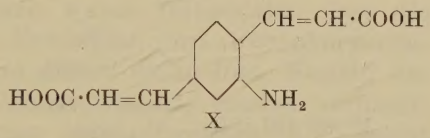
[1]) *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie II, **3**, 24, 25 (1920).
[2]) D.R.P. 613628, C. **1935**, II. 2447.
[3]) B. **70**, 1760 (1937). [4]) A. **537**, 25 (1938). [5]) *Löw*, A. **231**, 364 (1885).

Vergleicht man diesen Verlauf mit der Reduktion der drei Nitro-benzaldehyde, so sind o- und p-Aminobenzaldehyd in freier Form leicht erhältlich, während der m-Aminobenzaldehyd nur in Lösung[1]) oder in acetylierter Form[2]) bekannt ist, beim Versuch einer Isolierung jedoch in ein amorphes Kondensationsprodukt übergeht. Der Amino-terephtalaldehyd wäre gleichzeitig ein o- und m-Amino-aldehyd, was seine Empfindlichkeit verständlich macht; immerhin sei erwähnt, dass der 2,5-Diamino-terephtalaldehyd[3]) beständig zu sein scheint und der 4,6-Diamino-isophtalaldehyd[4]) — abgesehen von seiner Empfindlichkeit gegen Säuren — sogar auffallend stabil ist.

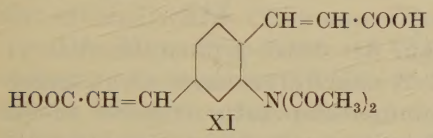
Von den Kondensationen des Nitro-terephtalaldehyds ist diejenige mit Aceton[5]) bereits bekannt; sie führt zu einem indigoiden Körper. Unsere Kondensationsversuche mit Diazomethan ergaben neben öligen Substanzen geringe Mengen Krystalle, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte[6]). Besser gelang die Kondensation mit dem reaktionsfähigen Methylen der Malonsäure[7]), die unter teilweiser Decarboxylierung zur Nitro-p-phenylen-diacrylsäure (IX) führt.



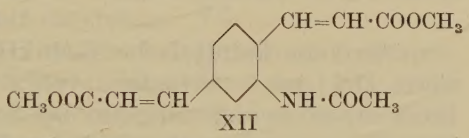
IX



X



XI



XII

Diese Säure lässt sich am besten durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des entstandenen Säurechlorids in Alkohol verestern; auf diesem Wege wurde ihr Methyl-, Äthyl- und Isoamyl-ester dargestellt.

Die Reduktion der Säure (IX) erfolgt am besten katalytisch bei Zimmertemperatur und ergibt nach Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen die schwer lösliche gelbe Amino-p-phenylen-diacrylsäure (X), die gleichfalls durch ihren Methyl- und Äthylester charakterisiert wurde. Von der Aminosäure (X) wurde ein Di-acetylderivat (XI), vom Methylester ein Mono-acetylderivat (XII) erhalten.

---

[1]) *Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning*, D.R.P. 62950, 66241; Frdl. **3**, 61, 63; *Friedländer* und *Fritsch*, M. **24**, 2 (1903); *Tiemann* und *Ludwig*, B. **15**, 2044 (1882).

[2]) *Friedländer* und *Fritsch*, M. **24**, 3 (1903).

[3]) *J. G. Farbenindustrie A.-G.*, E.P. 339699, Schw. P. 146262, F.P. 690206; C. **1931**, I. 3722; II. 1925.

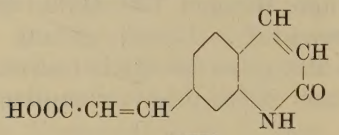
[4]) *P. Ruggli* und *P. Hindermann*, Helv. **20**, 272 (1937); *P. Ruggli, P. Hindermann* und *H. Frey*, Helv. **21**, 1066 (1938).

[5]) *W. Löw*, A. **231**, 378 (1885).

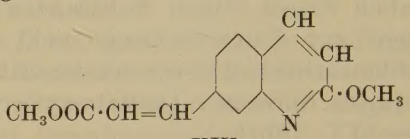
[6]) Vgl. die Diazomethan-Kondensation des Dinitro-isophtalaldehyds, *P. Ruggli, P. Hindermann* und *H. Frey*, Helv. **21**, 1066 (1938).

[7]) Die Kondensation mit Acet-essigester ergab bisher nur Harze.

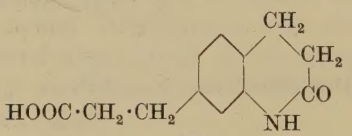
Ähnlich wie bei der gewöhnlichen o-Amino-zimtsäure wird auch bei der Amino-p-phenylen-diacrylsäure durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure unter Wasserabspaltung ein Ringschluss erzielt, der zur Carbostyril-7-acrylsäure (XIII) führt. Erwärmt man diese Säure mit alkoholischem Chlorwasserstoff, so entsteht ihr normaler Äthylester; erwärmt man sie aber mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und giesst in Methanol, so entsteht der 2-Methoxy-chinolin-7-acrylsäure-methylester (XIV), indem die im Ring enthaltene Säureamidgruppe über ihr Amid- und Imidchlorid in den cyclischen Iminoäther (XIV) übergeht.



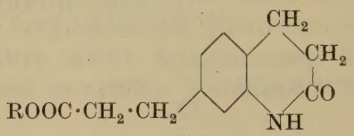
XIII



XIV



XV



XVI

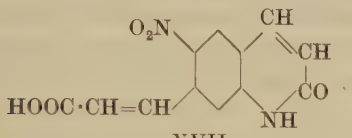
Wird die katalytische Reduktion der Nitro-p-phenylen-diacrylsäure (IX) nach Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen nicht unterbrochen, so werden langsam bei Zimmertemperatur, rascher in der Wärme, auch die Acrylsäure-Doppelbindungen hydriert. Die zunächst entstehende Amino-p-phenylen-dipropionsäure schliesst dabei spontan den Ring zur 3,4-Dihydro-carbostyril-7-propionsäure (XV), wie das ähnlich auch bei der unbeständigen freien o-Amino-hydrozimtsäure[1]) der Fall ist. Die Ester der Säure (XVI) können auf zwei Arten dargestellt werden, einmal durch Hydrierung der Ester der Nitro-p-phenylen-diacrylsäure (IX), wobei der Ringschluss durch Abspaltung von Alkohol erfolgt, oder durch Veresterung der fertigen Dihydro-carbostyril-7-propionsäure (XV). Der erstere Weg ist vorzuziehen, da die Hydrierung (mit Ringschluss) des Nitro-p-phenylen-diacrylsäure-esters wegen seiner grösseren Löslichkeit rascher verläuft.

Da die Nitrierung des gewöhnlichen Carbostyrils zunächst in 6-Stellung, bei längerer Einwirkung in 6,8-Stellung erfolgt[2]), ist auch in vorliegendem Falle mit Sicherheit ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Die Carbostyril-7-acrylsäure (XIII) geht bei dreistündigem Stehen mit einer Lösung von Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure in die 6-Nitroverbindung (XVII) über. Bedeutend leichter erfolgt

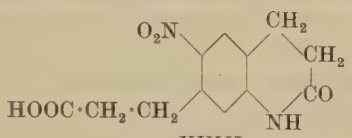
[1]) *A. Reissert*, B. **38**, 3424 (1905).

[2]) *Friedländer* und *Lazarus*, A. **229**, 243, 245 (1885); *Decker* und *Kasatkin*, J. pr. [2] **64**, 89 (1901); *Cahn* und *Springer*, M. **24**, 100 (1903); *A. Kaufmann* und *V. Petheou de Petherd*, B. **50**, 339, 340 (1917).

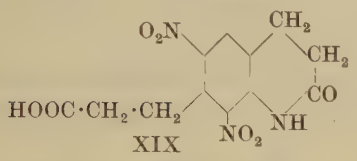
die Nitrierung der gesättigten Verbindung (XV), die bei gleicher Behandlung schon in 2—3 Minuten in 6-Nitro-3,4-dihydro-carbostyril-7-propionsäure (XVIII) übergeht, während bei 1½-stündigem Stehen eine zweite Nitrogruppe in 8-Stellung eintritt (XIX).



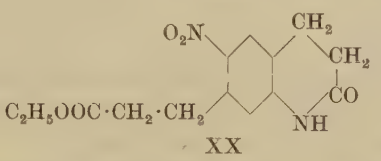
XVII



XVIII



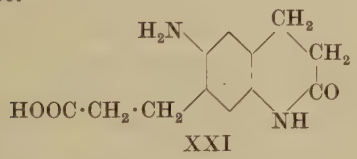
XIX



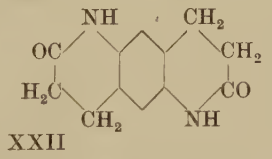
XX

Bei der Veresterung der Säuren wurde festgestellt, dass die Dinitrosäure (XIX) bei leichtem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Eingiessen in Methanol sofort die gelben Nadeln des Methylesters ergibt, während die Mononitrosäure hierbei verharzt. Doch liess sich der Äthylester dieser Mononitrosäure (XX) leicht mit alkoholischem Chlorwasserstoff darstellen.

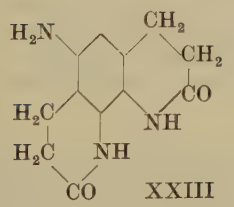
Die Mononitro-Säure (XVIII) wurde katalytisch zur entsprechenden Aminosäure (XXI) reduziert; diese liess sich gar nicht fassen, sondern ging schon bei Zimmertemperatur spontan unter Wasserabspaltung in den entsprechenden Ring über, der als 2,6-Dioxo-oktahydro-1,5-anthrazolin (XXII) wieder ein Beispiel des linearen Systems bildet. Ebenso gab auch der Ester der Nitrosäure (XX) bei der Reduktion diesen Ring schon bei Zimmertemperatur, während der isomere 7-Amino-hydrocarbostyril-6-propionsäure-methylester nach *Ruggli* und *Staub*[1]) erst bei 250—270° oder beim Kochen mit konz. Salzsäure (unter primärer Verseifung) den zweiten Ring schliesst.



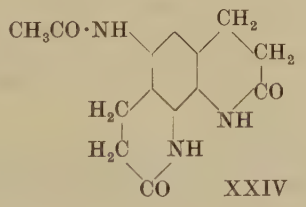
XXI



XXII



XXIII



XXIV

[1]) Helv. **19**, 440 (1936).

Anschliessend wurde auch die Dinitro-hydrocarbostyril-propionsäure (XIX) katalytisch reduziert. Auch hier fand spontaner Ringschluss statt, der natürlich nur mit einer der beiden neugebildeten Aminogruppen eintreten kann. Bei der grossen Bevorzugung angularer Systeme ist es nicht zweifelhaft, dass das 9-Aminoderivat des 3,6-Dioxo-4,5-phenanthrolins (XXIII) entstanden ist. Allerdings konnte das luftempfindliche Amin wegen seiner leichten Verharzung nur als Chlorhydrat oder als Acetylderivat (XXIV) krystallin gewonnen werden.

Es stellte sich schliesslich noch die Aufgabe, die Synthese des linearen aromatischen Grundkörpers, des 1,5-Anthrazolins (II) zu versuchen. Dazu musste das Säureamid-artige hydrierte Ringsystem des Dioxo-octahydro-1,5-anthrazolins (XXII) von Sauerstoff befreit und aromatisiert werden.

Solche Umwandlungen erfolgen oft durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und nachfolgende reduktive Entfernung des Chlors aus dem Imidchlorid-artigen Zwischenprodukt[1]), verlaufen aber nicht immer erfolgreich[2]). Nachdem einige Vorversuche, das Dioxo-octahydro-anthrazolin mit Jodwasserstoffsäure im Rohr oder durch Druckhydrierung mit *Raney*-Nickel direkt in das sauerstoffreie hydrierte System überzuführen, keine brauchbaren Ergebnisse gezeigt hatten, wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid bei 150—160° untersucht, die nach vielen Versuchen zu einem krystallisierten, sublimierbaren Tetrachlor-Derivat führte, dessen Analyse wenigstens annähernd auf die Formel eines Tetrachlor-anthrazolins (XXV) stimmt.

Die Eliminierung der Chloratome mit Jodwasserstoffsäure, welche schon beim einfachen Beispiel *A. von Baeyer*'s mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war[3]), versagte zunächst in unserem Falle fast immer[4]). Meist wurde die schwerlösliche Substanz gar nicht angegriffen; ebenso versagte die Reaktion mit Stannochlorid nach *Thielepape* und die katalytische Hydrierung. Endlich wurde mit

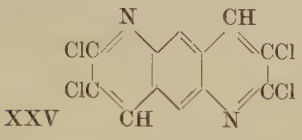
[1]) Bekannte Beispiele sind die Überführung von Hydro-carbostyril in Dichlorchinolin und Chinolin durch *A. von Baeyer*, B. **12**, 1320 (1879), die Überführung der Harnsäure in Purin durch *E. Fischer* und die Synthese des Isochinolins aus Homo-phtalimid durch *Gabriel*. Das allgemeinere Problem der Reduktion von Säureamiden und -aniliden ist gleichfalls oft behandelt worden; vgl. u. a. *H. Staudinger*, B. **41**, 2217 (1908); *Sonn* und *Müller*, B. **52**, 1927 (1919); *W. E. Bachmann*, Am. Soc. **57**, 1381 (1935); *L. Ruzicka* und Mitarbeiter, Helv. **18**, 659 (1935); *J. von Braun* und *H. Ostermayer*, B. **70**, 1002 (1937).

[2]) Vgl. z. B. *Aeschlimann*, Soc. **1926** II. 2904; *A. Staub*, Diss. Basel 1937; *E. Thielepape*, B. **71**, 387 (1938).

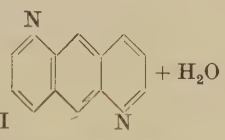
[3]) B. **12**, 1320 (1879).

[4]) Ein Patent der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, nach welchem (wenigstens bei Carbonsäuren) die katalytische Eliminierung von α-ständigem Halogen in Gegenwart säurebindender Mittel beschrieben wird, wurde in unserem Falle noch nicht versucht. Vgl. D.R.P. 634197; C. **1936**, II. 4143.

einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig im Rohr bei 150—160° neben viel Harz und Verkohlungsprodukten in geringer Ausbeute ein Körper in prächtigen weissen einheitlichen Nadeln isoliert, der in verdünntem Alkohol stark blau-rot fluoresziert. Aber auch nach dem Trocknen auf dem Wasserbad, das unter typischer Verwitterung der Krystalle vor sich ging, ergab die bei 241° schmelzende Substanz Werte, welche auf das gesuchte 1,5-Anthrazolin plus 1 Mol Wasser (XXVI) stimmen. Auch das Pikrat entsprach dieser Formel. Es ist daher beabsichtigt, die Struktur durch eine weitere Synthese nachzuprüfen.



XXV



XXVI

Da zahlreiche Hydrierungen in dieser Arbeit mit *Raney*-Nickel vorgenommen wurden, sind am Schlusse des exp. Teils noch einige Erfahrungen über die bequeme Darstellung dieses Katalysators im Laboratorium wiedergegeben.

Experimenteller Teil.

Nitro-terephtalaldehyd (V)[1].

10 g reiner Terephtal-aldehyd (Smp. 116—117°) werden in einem mit Rührwerk und Thermometer versehenen ½ L-Kolben bei Zimmertemperatur in 50 cm³ reiner konz. Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 10 g Kaliumnitrat in 150 cm³ Schwefelsäure versetzt. Der Kolben wird so erhitzt, dass er nach 4 Minuten die Temperatur von 113° hat, worauf man das Ölbad entfernt und die Reaktion innerhalb weiterer 10 Minuten bei 117—106° vor sich gehen lässt. Die braune Reaktionsmasse wird dann sogleich auf Zimmertemperatur abgekühlt und in feinem Strahl auf 1 kg Eis gegossen. Der Aldehyd scheidet sich sofort als feinflockiger Niederschlag ab; Rohausbeute 7,5 g oder 56% der Theorie.

Um die beträchtlichen Mengen nitrierter Säuren zu entfernen, wird die Substanz zunächst mit 50 cm³ konz. Sodalösung verrieben, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird durch Schütteln mit 500 cm³ Äther gelöst, von einigen Verunreinigungen abfiltriert und nochmals mit Soda ausgeschüttelt.

Die ursprüngliche wässrig-saure Lösung wird gleichfalls ausgeäthert und der Ätherauszug mit Sodalösung gewaschen. Schliesslich werden alle Soda-Auszüge nochmals ausgeäthert.

Die vereinigten und mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösungen werden grösstenteils abdestilliert und schliesslich bei Zimmertemperatur bis fast zur Trockne verdunstet, wobei sich der Nitro-aldehyd in weiss-gelblichen Krystallkrusten abscheidet. Ausbeute 7 g oder 52%; Smp. 90—91°. Dieses Präparat ist für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Zur völligen Reinigung wurden 6 g Nitro-aldehyd aus 1 Liter kochendem Wasser umkrystallisiert. Bei langsamem Erkalten scheidet sich die Substanz in 2 Tagen in fast weissen Rhomben ab; 3,5 g vom Smp. 96—97°; nach Wiederholung der Krystallisation

[1]) Vgl. *W. Löw*, A. **231**, 364 (1885).

lag der Smp. konstant bei 87° (l. l. 86°). Das Produkt enthielt keine alkalilöslichen Bestandteile mehr, war also säurefrei.

4.333 mg Subst. gaben 8.545 mg CO_2 und 1.120 mg H_2O
4.967 mg Subst. gaben 0.333 cm³ N_2 (22°, 748 mm)
$C_8H_7O_4N$ Ber. C 53.63 H 2.79 N 7.82%
Gef. „ 53.78 „ 2.89 „ 8.14%

Eine Verdoppelung des Nitrierungs-Ansatzes ergab die gleiche Ausbeute. Die von [illegible] angegebene Ausbeute von 70% konnte weder von uns noch von andern erreicht werden.

Dioxim (VI). 1 g Nitro-aldehyd wird in 50 cm³ Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und Kaliumacetat in Wasser-Alkohol versetzt. Man erwärmt eine halbe Stunde auf 80°, lässt über Nacht stehen, verdünnt mit 100 cm³ Wasser und schüttelt mit 150 cm³ Äther aus. Nach Trocknen, Abdestillieren und Verdunsten des Äthers hinterbleiben 1.3 g weisser Rückstand, der aus 100 cm³ heissem Wasser umgelöst feine weisse Nadelchen gibt, die auf dem Wasserbad unter Abgabe von Krystallwasser verwittern; 0.7 g vom Smp. 175—176°.

4.794 mg Subst. gaben 0.862 cm³ N_2 (24°, 738 mm)
$C_8H_7O_4N_3$ Ber. N 20.10 Gef. N 20.27%

Di-phenylhydrazon (VII). Eine Lösung von 1 g Nitro-aldehyd in 80 cm³ Alkohol wird bei 80° mit 1.5 cm³ Phenylhydrazin versetzt. Beim Abkühlen fallen 1.8 g eines dunklen Körpers aus, der in 150 cm³ kochendem Essigester-Alkohol (1:1) gelöst und nach Einengen auf 50 cm³ abgekühlt wird. Man erhält 1 g feine lösbraune Krystallchen, die bei 185° sintern und unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei 200° schmelzen.

3.462 mg Subst. gaben 0.605 cm³ N_2 (24°, 738 mm)
$C_{20}H_{16}O_2N_5$ Ber. N 19.30 Gef. N 19.80%

Di-anil (VIII). 2 g Nitro-aldehyd werden mit 5 cm³ Anilin eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit 100 cm³ Äther versetzt. Das Dianil fällt in glänzenden gold-orangen Blättchen aus, die aus Essigester umkrystallisiert werden. Ausbeute 1.3 g, Smp. 133—134°.

4.450 mg Subst. gaben 0.521 cm³ N_2 (24°, 738 mm)
$C_{20}H_{16}O_2N_5$ Ber. N 12.77 Gef. N 13.07%

Reduktionsversuche. Die Reduktion des Nitro-aldehyds mit Ferrosulfat und Ammoniak[1]) gab ein amorphes Produkt. Die katalytische Reduktion von 5 g Aldehyd mit Ebony-Nickel in Essigester-Methanol-Wasser zeigte erst nach 13 Stunden die berechnete Wasserstoffaufnahme. Das Filtrat hinterliess einen amorphen gelben Rückstand, löslich in Alkohol oder Essigester, der beim Umlösen und auch bei der Acetylierung nur gelbe Harze ergab. Ebenso verlief eine direkte Hydrierung in Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Palladium oder Nickel. Fruitlinder und Fisher[2]) konnten aus dem „höheren Kondensationsprodukt" des gleichfalls nicht isolierbaren m-Amino-benzaldehyds wenigstens durch Acetylierung m-Acetamino-benzaldehyd gewinnen.

Nitro-p-phenylen-diacrylsäure (IX).

80 g Nitro-terephtalaldehyd und 105 g Malonsäure (10% Überschuss) werden in 250 cm³ Pyridin unter mechanischem Rühren gelöst und zwei Stunden auf eine Innentemperatur von 40—50°, darauf weitere zwei Stunden auf dem Wasserbade auf etwa 90° erwärmt. Beim Stehen wird der ganze Kolbeninhalt fest. Er wird nach dem Abfiltrieren mehrmals mit Wasser ausgewaschen, nach

[1]) Vgl. z. B. E. Bamberger und Ed. Brunner, B. 34, 1329 (1901).
[2]) M. 24, 3 (1903).

Trocknen auf dem Wasserbade fein gepulvert und mit 200 cm³ Eisessig 15 Minuten lang gekocht, um Verunreinigungen zu lösen. Nach Erkalten und Absaugen wäscht man wieder vier Mal mit Wasser und trocknet die Säure auf dem Wasserbad. Ausbeute 85 g oder 72% der Theorie.

Beim Umkrystallisieren von 1,5 g Nitrosäure aus 170 cm³ kochendem Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man ein weisses feinkrystallines Produkt, das in den meisten andern Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Nach nochmaligem Umlösen liegt der Zersetzungspunkt (Verkohlung und teilweise Sublimation) bei 300—305° (Verfärbung bei ca. 290°). Die Analyse ergab noch keine völlige Reinheit, erst durch Veresterung und Verseifung erhält man ein reines Produkt.

Hierzu verseift man 1 g des unten beschriebenen Äthylesters durch 7-stündiges Erwärmen mit 20 cm³ Eisessig und 2,2 cm³ konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Nach vorübergehender Lösung des Esters krystallisiert die freie Säure, die nach Absaugen und gutem Auswaschen mit Wasser auf dem Wasserbad getrocknet wird. Das Ende der Verseifung erkennt man daran, dass eine Probe sich spielend in verdünntem Ammoniak löst. Ausbeute 0,75 g, die nach Umkrystallisieren aus 50 cm³ Eisessig unter Verwendung von Tierkohle rein sind.

0,75 g in 50 cm³ kochendem Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht, abgekühlt, abfiltriert und getrocknet ergeben 0,7 g reinste Säure.

4,668 mg Subst. gaben 9,325 mg CO_2 und 1,480 mg H_2O
3,123 mg Subst. gaben 0,151 cm³ N_2 (22°, 747 mm)
$C_{12}H_9O_6N$ Ber. C 54,76 H 3,42 N 5,32%
Gef. „ 54,48 „ 3,55 „ 5,50%

Dimethylester. 10 g Nitrosäure werden im kleinen Kolben mit 10 g Phosphoroxychlorid verrieben und mit 20 g Phosphorpentachlorid versetzt. Die Masse verflüssigt sich unter Selbsterwärmung und wird auf dem Drahtnetz noch etwa eine Minute erhitzt, bis alle Nitrosäure praktisch gelöst ist und die Masse sich dunkel zu färben beginnt. Dann wird der dünnflüssige Kolbeninhalt sofort in feinem Strahle in 250 cm³ eisgekühltes Methanol gegossen. Der Ester fällt nahezu vollständig aus; man erhält nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser 10 g (90% Ausbeute) weisse, schöne Krystalle vom Smp. 159°. Zur Reinigung werden 2 g Ester in 500 cm³ kochendem Methanol mit Tierkohle behandelt; beim Erkalten krystallisieren glänzend weisse nadelige Blättchen vom Smp. 166°.

4,134 mg Subst. gaben 8,760 mg CO_2 und 1,740 mg H_2O
7,732 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N_2 (19°, 738 mm)
$C_{14}H_{13}O_6N$ Ber. C 57,73 H 4,47 N 4,81%
Gef. „ 57,79 „ 4,70 „ 4,80%

Diäthyl-ester. 10 g Nitro-p-phenylen-diacrylsäure werden in einem weiten Reagenzrohr mit 25 g Phosphorpentachlorid über freier Flamme unter Rühren erwärmt, bis die Masse dünnflüssig ist. Bei vorsichtigem Eintragen in 200 cm³ Äthylalkohol krystallisiert sofort der Ester in feinen Nadeln, die nach Auswaschen und Trocknen 9,5 g ergeben. Man krystallisiert aus kochendem Alkohol (1 g: 150 cm³) unter Zusatz von Tierkohle und erhält feine weisse Nadeln vom Smp. 125°.

3,994 mg Subst. gaben 0,163 cm³ N_2 (19°, 743 mm)
$C_{16}H_{17}O_6N$ Ber. N 4,39 Gef. N 4,66%

Di-amylester. Eine in gleicher Weise bereitete dünnflüssige Reaktionsmasse aus 1 g Nitrosäure und 5 g Phosphorpentachlorid wurde vorsichtig in 30 cm³ Gärungsamylalkohol eingetragen. Beim teilweisen Eindampfen auf dem Wasserbad fiel der Ester aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther weisse Blättchen, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Der Smp. liegt nach Trocknen in Vakuum bei 93—94°.

6,920 mg Subst. gaben 0,219 cm³ N_2 (19°, 736 mm)
$C_{22}H_{29}O_6N$ Ber. N 3,47 Gef. N 3,58%

Amino-p-phenylen-diacrylsäure (X).

Man suspendiert 10 g Nitrosäure (IX) in einer Mischung von 120 cm³ Äthanol, 120 cm³ Methanol, 120 cm³ Essigester und 40 cm³ Wasser und hydriert nach Zugabe von 3 Messerspitzen *Raney*-Nickel (alkohol-feucht) bei Zimmertemperatur. Die gelbe Aminosäure fluoresziert in Lösung gelb-grün. Nach 6 Stunden hört die Wasserstoffaufnahme auf, obwohl meist nur etwa 82% der berechneten Menge aufgenommen sind. Man destilliert bis zur Trockne ab und löst den Rückstand in verdünntem wässrigem Ammoniak, worauf er sich leicht vom Katalysator trennen lässt. Durch Zusatz von Salzsäure in geringem Überschuss wird die Säure in schönen gelben Flocken gefällt. Ausbeute nach Absaugen und Trocknen 7,9 g oder 88% der Theorie.

Zur Reinigung löst man 1 g der rohen Säure in 150 cm³ Wasser unter Zusatz von 0,6 cm³ konz. Ammoniak. Die braun-gelbgrün fluoreszierende Lösung wird filtriert und zur Vermeidung eines Säureüberschusses mit einer Lösung von 1,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat versetzt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Reinigung wird das gelbe feinkrystalline Produkt gründlich gewaschen und getrocknet. Die Säure ist in Wasser oder organischen Medien sehr schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt ist nicht charakteristisch: bei 280° beginnt sie sich zu verfärben und sintert unter Braunfärbung bei 360°.

4,608 mg Subst. gaben 10,495 mg CO_2 und 2,060 mg H_2O
8,507 mg Subst. gaben 0,452 cm³ N_2 (19,5°, 739 mm)
$C_{12}H_{11}O_4N$ Ber. C 61,80 H 4,72 N 6,01%
Gef. „ 62,10 „ 5,00 „ 6,03%

N-Diacetyl-Derivat (XI). Man kocht 1 g Aminosäure (X) mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid 15 Minuten unter Rückfluss und versetzt die warme Lösung vorsichtig mit 20 cm³ Wasser, worauf man nach nochmaligem kurzem Kochen durch Zugabe von weiteren 40 cm³ Wasser das schwerlösliche Diacetylderivat ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus heissem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man ein weisses Krystallpulver, das nach Waschen und Trocknen keinen charakteristischen Schmelzpunkt zeigt. Es verfärbt sich bei ca. 300° und sintert unter Verkohlung bei etwa 310—315°.

9,337 mg Subst. gaben 0,342 cm³ N_2 (18°, 740 mm)
$C_{16}H_{15}O_6N$ Ber. N 4,41 Gef. N 4,18%

Di-methylester. Dieser Ester wurde aus dem Dimethylester der Nitrosäure (IX) durch katalytische Reduktion erhalten. In einem Versuch wurden 1,4 g Nitro-ester in 200 cm³ Essigester-Methanol-Wasser (6:3:1) mit Nickel-Katalysator nach *H. Rupe* hydriert. In einem andern Versuch wurden auf 15 g Nitro-ester in einem ähnlichen

Lösungsmittelgemisch 5 Spatelspitzen *Raney*-Nickel verwendet. Bei Zimmertemperatur war die berechnete Menge Wasserstoff im ersten Falle in 35 Minuten, im zweiten Falle in einer Stunde aufgenommen. Das grün-gelb fluoreszierende Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und ergab den Amino-ester in beinahe theoretischer Ausbeute. Nach Umkrystallisieren aus Essigester glänzende gelbe Nädelchen vom Smp. 157°. Zur völligen Reinigung wurde mit Tierkohle gekocht und die Krystallisation aus Essigester wiederholt; Smp. 159°. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigester.

3,777 mg Subst. gaben 8,945 mg CO_2 und 1,925 mg H_2O
3,639 mg Subst. gaben 0,180 cm³ N_2 (16°, 737 mm)
$C_{14}H_{15}O_4N$ Ber. C 64,37 H 5,75 N 5,36%
Gef. „ 64,59 „ 5,70 „ 5,66%

Das Acetyl-Derivat (XII) entsteht durch kurzes Kochen dieses Esters mit Eisessig-Essigsäure-anhydrid (1:1). Nach Fällen mit Wasser wird es aus 50-proz. Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; die Fällung wird durch weiteren Wasserzusatz vervollständigt. Weisse Blättchen vom Smp. 168°.

7,202 mg Subst. gaben 0,281 cm³ N_2 (19°, 736 mm)
$C_{16}H_{17}O_5N$ Ber. 4,62 Gef. N 4,42%

Di-äthylester. Auch hier diente der Äthylester der Nitro-säure (IX) als Ausgangsmaterial. Er liess sich mit *Raney*-Nickel leicht reduzieren; das Filtrat wurde wie oben aufgearbeitet. Feine gelbe Nadeln vom Smp. 178°.

4,095 mg Subst. gaben 0,176 cm³ N_2 (20°, 736 mm)
$C_{16}H_{19}O_4N$ Ber. N 4,88 Gef. N 4,85%

Carbostyril-7-acrylsäure (XIII).

3,7 g fein gepulverte Amino-p-phenylen-diacrylsäure (X) werden mit 100 cm³ konz. Salzsäure 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei entsteht zunächst ein weisses Chlorhydrat, das schliesslich in eine fast gallertartige Masse übergeht. Nach Zusatz von Wasser wird abgesaugt, gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die erhaltenen 2,7 g der rohen Säure werden aus 350 cm³ Eisessig umkrystallisiert und die Abscheidung schliesslich durch Wasserzusatz vervollständigt. Völlig rein erhält man die Säure durch zweimaliges Umkrystallisieren aus reinem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Das schwerlösliche weisse Krystallpulver färbt sich ohne eigentlichen Smp. bei 330—335° braun.

4,771 mg Subst. gaben 11,645 mg CO_2 und 1,850 mg H_2O
4,399 mg Subst. gaben 0,239 cm³ N_2 (20°, 746 mm)
$C_{12}H_9O_3N$ Ber. C 66,98 H 4,18 N 6,51%
Gef. „ 66,57 „ 4,31 „ 6,22%

Der Äthylester entsteht durch Kochen mit Alkohol unter 75 Minuten langem Einleiten von Chlorwasserstoffgas. Aus der mit 100 cm³ Wasser versetzten Lösung krystallisiert der Ester als weisses Pulver, das wiederholt aus Alkohol-Wasser (3:1) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Nach Trocknen in Vakuum liegt der Smp. bei 209—210°. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigester.

5,062 mg Subst. gaben 12,785 mg CO_2 und 2,460 mg H_2O
8,219 mg Subst. gaben 0,416 cm³ N_2 (22°, 748 mm)
$C_{14}H_{13}O_3N$ Ber. C 69,13 H 5,35 N 5,76%
Gef. „ 68,88 „ 5,44 „ 5,76%

2-Methoxy-chinolin-7-acrylsäure-methylester (XIV).

0,5 g Carbostyril-7-acrylsäure (XIII) werden mit 1—2 g Phosphorpentachlorid unter Verreiben bis zur Dünnflüssigkeit erhitzt und vorsichtig in Methanol gegossen. Durch Kühlen und Zusatz von Wasser werden Kryställchen erhalten, die nach nochmaligem Umlösen aus Methanol weisse Nädelchen vom Smp. 193—195° bilden.

6,987; 6,397 mg Subst. gaben 0,353; 0,321 cm³ N_2 (19°, 726 mm; 21°, 733 mm)

$C_{14}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,76 Gef. N 5,64; 5,62%

Hydro-carbostyril-7-propionsäure (XV).

20 g Nitro-p-phenylen-diacrylsäure werden in einer Mischung von 150 cm³ Essigester, 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Methanol und 50 cm³ Wasser unter teilweiser Lösung suspendiert und mit einem gut wirksamen Präparat von *Raney*-Nickel zunächst bei Zimmertemperatur hydriert, wobei vorerst die zur Reduktion der Nitrogruppe erforderliche Wasserstoffmenge aufgenommen wird. Bei Verwendung von viel Katalysator kann man zwar die Hydrierung bei Zimmertemperatur weiter führen, es ist jedoch zweckmässiger, einfach die Temperatur auf 75° zu steigern, wobei in wenigen Stunden auch die zur Hydrierung der Doppelbindung benötigte Wasserstoffmenge verbraucht wird.

Nach Absaugen vom Katalysator wird die klare farblose Lösung abdestilliert und der trockene Krystallkuchen aus einer Wasser-Alkohol-Mischung (5:1) unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Weisses krystallines Produkt vom Smp. 238 bis 239°, Ausbeute 70% der Theorie.

Die reinsten Präparate wurden aus dem unten beschriebenen Methylester erhalten, indem 1 g reiner Ester mit 30 g 30-proz. Kalilauge[1]) 8 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf dem Wasserbad erwärmt wird. Die erhaltene Lösung wird vorsichtig mit 40 cm³ 16-proz. Salzsäure angesäuert, worauf der weisse krystalline Niederschlag abgesaugt und gut gewaschen wird. Man löst die freie Säure in einer kochenden Mischung von 300 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol, kocht mit Tierkohle und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in prächtigen, schwertförmigen Nadeln ab. Sie ist in Alkohol leicht, in heissem Wasser mässig, in kaltem schwer löslich; Smp. 240°.

4,397 mg Subst. gaben 10,665 mg CO_2 und 2,835 mg H_2O

7,410 mg Subst. gaben 0,428 cm³ N_2 (22,5°, 738 mm)

$C_{12}H_{13}O_3N$ Ber. C 65,75 H 5,94 N 6,39%

Gef. „ 66,15 „ 6,07 „ 6,48%

Methyl-ester (XVI; R=CH_3). Der Ester wird am besten durch Reduktion des entsprechenden Nitro-esters dargestellt, indem man 48 g Nitro-p-phenylen-diacrylsäure-dimethylester (Ester von IX) in einer Mischung von 300 cm³ Essigester, 300 cm³ Methanol

[1]) Wahrscheinlich genügt auch eine verdünntere Lauge.

und 50 cm³ Wasser mit 10—20 g *Raney*-Nickel zunächst bei Zimmertemperatur und nach Verlangsamung der Reaktion bei 50—60° hydriert. Nach 10 Stunden sind 17,4 Liter Wasserstoff (94% der Theorie) aufgenommen. Die Beendigung der Reaktion erkennt man auch am Verschwinden der Fluoreszenz. Nach Absaugen des Katalysators wird abdestilliert und schliesslich zur Trockne eingedampft, worauf man den weissen Krystallkuchen (40 g) in 1½ Liter Wasser 1 Stunde lang mit Tierkohle kocht. Nach raschem Absaugen wird nochmals aufgekocht und über Nacht möglichst langsam erkalten gelassen. Schwertförmige Nadeln, die bis zu 6 cm lang werden. Katalysator und Tierkohle werden noch zweimal mit Alkohol ausgezogen, worauf die Ausbeute insgesamt 24,4 g oder 64% beträgt.

Zur völligen Reinigung wird die Lösung von 1 g in 180 cm³ Wasser nochmals mit Tierkohle gekocht. Glänzende Nadeln vom Smp. 142—143°, leicht löslich in Alkohol oder Essigester, schwer löslich in kaltem, besser in heissem Wasser, unlöslich in Ammoniak.

3,928 mg Subst. gaben 9,670 mg CO_2 und 2,370 mg H_2O
5,371 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N_2 (17,7°, 737 mm)
$C_{13}H_{15}O_3N$ Ber. C 66,95 H 6,44 N 6,01%
Gef. „ 67,14 „ 6,75 „ 6,16%

Der Äthylester (XVI, R=C_2H_5) wurde durch dreistündiges Kochen von 1 g Säure (XV) mit 50 cm³ Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas dargestellt und durch Zusatz von 180 cm³ Wasser abgeschieden. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol und schliesslich aus Wasser trocknet man das Produkt im Vakuum; Smp. 123—124°. Die Löslichkeit ist ähnlich wie beim Methylester.

5,128 mg Subst. gaben 0,275 cm³ N_2 (20°, 745 mm)
$C_{14}H_{17}O_3N$ Ber. N 6,28 Gef. N 6,12%

Ein besonderer Versuch zeigte, dass dieser Ester auch durch Hydrierung von Nitro-p-phenylen-diacrylsäure-äthylester bei Zimmertemperatur erhalten werden kann, wenn die Hydrierung lange genug fortgesetzt wird.

6-Nitro-carbostyril-7-acrylsäure (XVII).

0,2 g Carbostyril-7-acrylsäure (XIII) werden in 20 cm³ konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 1 g Kaliumnitrat in 20 cm³ konz. Schwefelsäure 90 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eingiessen in Eiswasser werden die grauen Flocken gut ausgewaschen, in 50 cm³ kochendem Eisessig gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von 100 cm³ Wasser wieder ausgeschieden. Durch Wiederholung dieser Reinigung erhält man ein Krystallpulver, das sich ohne charakteristischen Smp. bei 310° braun färbt und langsam zersetzt. In den meisten Lösungsmitteln ausser Eisessig ist es schwer löslich.

4,475 mg Subst. gaben 9,050 mg CO_2 und 1,460 mg H_2O
3,494 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N_2 (20°, 746 mm)
$C_{12}H_8O_5N_2$ Ber. C 55,39 H 3,08 N 10,77%
Gef. „ 55,15 „ 3,65 „ 10,57%

6-Nitro-hydro-carbostyril-7-propionsäure (XVIII).

5 g Hydro-carbostyril-7-propionsäure (XV) werden in 100 cm³ kalter konz. Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von 15 g Kaliumnitrat in 150 cm³ konz. Schwefelsäure (warm gelöst und wieder gekühlt) 3 Minuten unter gelinder Kühlung auf 15—20° gehalten. Nach Aufgiessen auf Eis wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und

aus sehr viel kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Feine Nadeln vom Smp. 255—260° (anschliessend Zersetzung); Ausbeute 4,4 g oder 73% der Theorie. Schwerlöslich in Wasser, besser in Alkohol oder Essigester, leicht löslich in Ammoniak mit gelber Farbe. Nach nochmaligem Umkrystallisieren schmelzen die weissen Nadeln bei 260°.

3,664 mg Subst. gaben 7,350 mg CO_2 und 1,535 mg H_2O
6,360 mg Subst. gaben 0,598 cm³ N_2 (20°, 735 mm)
$C_{12}H_{12}O_5N_2$ Ber. C 54,55 H 4,54 N 10,61%
Gef. „ 54,71 „ 4,68 „ 10,58%

Äthylester. 1 g Säure wird mit 50 cm³ absolutem Alkohol unter Rückfluss gekocht, wobei man 3 Stunden lang Chlorwasserstoffgas einleitet. Nach Zusatz von 180 cm³ Wasser fällt der Ester aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 20—30 cm³ Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man feine Nadeln vom Smp. 137—138°, die in organischen Medien gut und in heissem Wasser einigermassen löslich sind.

4,344 mg Subst. gaben 0,403 cm³ N_2 (20°, 744 mm)
$C_{14}H_{16}O_5N_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,58%

6,8-Dinitro-3,4-dihydro-carbostyril-7-propionsäure (XIX).

5 g Hydro-carbostyril-7-propionsäure (XV) werden in 100 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 15 g Kaliumnitrat in 150 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 80 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Rühren giesst man auf Eis und wäscht die ausgefallenen Flocken gut mit Wasser aus. Nach Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 6 g (92% der Theorie) gelbbraunes krystallines Pulver, die aus 3 Liter kochendem Wasser umkrystallisiert feine, nahezu farblose krystalline Flocken vom Smp. 234—235° (anschliessend Zersetzung und Schwarzfärbung) ergeben.

3,705 mg Subst. gaben 6,345 mg CO_2 und 1,275 mg H_2O
6,796 mg Subst. gaben 0,825 cm³ N_2 (21°, 736 mm)
$C_{12}H_{11}O_7N_3$ Ber. C 46,60 H 3,56 N 13,59%
Gef. „ 46,71 „ 3,85 „ 13,65%

Methylester. 1 g Säure wird mit einigen Tropfen Phosphoroxychlorid befeuchtet und mit 3 g Phosphorpentachlorid versetzt. Man erwärmt unter Rühren vorsichtig auf einem Drahtnetz bis zur Dünnflüssigkeit und giesst noch warm in 50 cm³ Methanol. Die beim Erkalten erhaltene, zunächst noch rotgelbe Fällung wird zweimal aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und ergibt weisse bzw. schwach gelbstichige seidenglänzende Nadeln vom Smp. 166°.

4,637 mg Subst. gaben 8,285 mg CO_2 und 1,800 mg H_2O
3,682 mg Subst. gaben 0,432 cm³ N_2 (22°, 739 mm)
$C_{13}H_{13}O_7N_3$ Ber. C 48,30 H 4,02 N 13,00%
Gef. „ 48,35 „ 4,31 „ 13,20%

2,6-Dioxo-oktahydro-1,5-anthrazolin (XXII).

40 g 6-Nitro-3,4-dihydro-carbostyril-7-propionsäure (XVIII) werden in 120 cm³ Essigester, 120 cm³ Alkohol, 120 cm³ Methanol und

40 cm³ Wasser mit 8 Spatelspitzen (alkoholfeuchtem) *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. In 10 Stunden werden 10 Liter Wasserstoff aufgenommen (ber. für Reduktion der Nitrogruppe 10,75 Liter). Bevor alles gelöst ist, beginnt schon das schwerlösliche neue Produkt auszufallen. Am besten wird ohne Filtration das Lösungsmittelgemisch durch Abdestillieren zur Trockne wiedergewonnen. Die Trennung des pulvrigen Rückstands vom Katalysator erfolgt durch 10 Minuten langes Kochen mit 1½ Liter Eisessig. Nach Filtration scheidet sich das Produkt beim Erkalten in weissen Flocken aus, deren Abscheidung durch Wasserzusatz vervollständigt wird. Ausbeute 21 g oder 64% der Theorie. Zur Analyse wird noch zweimal aus Eisessig umkrystallisiert; der Schmelzpunkt ist nicht charakteristisch, bei etwa 360° tritt Bräunung ein.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am besten in heissem Eisessig. Auch in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure kann sie gelöst und durch Wasser unverändert gefällt werden. In kochender Natronlauge ist sie unlöslich, durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wird sie nicht acetyliert.

3,796 mg Subst. gaben 9,255 mg CO_2 und 2,060 mg H_2O
6,034 mg Subst. gaben 0,690 cm³ N_2 (23°, 740 mm)
$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 66,67 H 5,56 N 12,96%
Gef. „ 66,49 „ 6,07 „ 12,84%

Die Substanz muss mit Chromat verbrannt werden, wodurch sich der hohe H-Wert erklärt.

9-Acetamino-3,6-dioxo-oktahydro-4,5-phenanthrolin (XXIV).

2 g Dinitrosäure (XIX) werden in 100 cm³ Dioxan gelöst und nach Zusatz von 5 cm³ Alkohol und 5 cm³ Wasser[1]) in Gegenwart von *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Die Reduktion verläuft langsam; sie wurde 40 Stunden lang durchgeführt, wobei 715 cm³ Wasserstoff (ber. 870 cm³) aufgenommen wurden. Das Filtrat wurde im Kohlendioxydstrom bis auf 50 cm³ abdestilliert und mit 400 cm³ Wasser versetzt, worauf sich aus der trüb gewordenen Lösung nach 2 Tagen braune Krystalle abschieden. Ausbeute 0,6 g. Das Produkt wird mit 25 cm³ Eisessig und Tierkohle 15 Minuten gekocht und das Filtrat mit 45 cm³ Wasser bis zur starken Trübung versetzt. Nach längerem Stehen krystallisiert ein gelb-oranges Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren ein krystallines, nahezu weisses Pulver bildet. Die Substanz verfärbt sich in der Hitze ohne eigentlichen Schmelzpunkt und verkohlt oberhalb 310°.

4,195 mg Subst. gaben 9,495 mg CO_2 und 1,880 mg H_2O
3,533 mg Subst. gaben 0,483 cm³ N_2 (19°, 745 mm)
$C_{14}H_{15}O_3N_3$ Ber. C 61,54 H 5,49 N 15,38%
Gef. „ 61,73 „ 5,01 „ 15,67%

[1]) In reinem Dioxan gelingt die Hydrierung nicht.

Chlorhydrat des 9-Amino-3,6-dioxo-oktahydro-4,5-phenanthrolins (Chlorhydrat von XXIII).

Bei einem Versuch wurden 2 g Dinitro-säure (XIX) in 100 cm³ Essigester-Alkohol-Wasser (5 : 5 : 1) in ähnlicher Weise hydriert. Die Aufnahme des Wasserstoffs (93%) erfolgte hier bereits in 4 Stunden, doch war das schwerlösliche Amin in Anbetracht seiner Luftempfindlichkeit nur unvollkommen vom Katalysator zu trennen. Die aufgekochte und rasch filtrierte Lösung — der Filterrückstand wurde an der Luft sofort braun — wurde sogleich mit 10 cm³ konz. Salzsäure versetzt und auf etwa 10 cm³ eingedampft, worauf man mit 50 cm³ Wasser und Tierkohle kochte; das Filtrat gab bei längerem Stehen weisse Krystalle, die bei 360° noch nicht schmolzen.

$C_{12}H_{13}O_2N_3 \cdot HCl$ Ber. N 15,70 Gef. N 15,59%

2,3,6,7-Tetrachlor-1,5-anthrazolin (XXV).

7 g 2,6-Dioxo-oktahydro-1,5-anthrazolin (XXII) werden mit 5 cm³ Phosphoroxychlorid befeuchtet und durch längeres Rühren mit 100 g Phosphorpentachlorid gut vermischt. Die Masse wird im Behälter einer pistolenförmigen (d. h. mit wagrechtem Ansatz versehenen) Sublimationsapparatur aus Pyrexglas[1]) in ein Ölbad von 150—160° getaucht, worauf die Mischung langsam gelbbraun und flüssig wird. Die lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung hört nach 50 Minuten auf; die Masse ist in dieser Zeit rotbraun und dünnflüssig geworden.

Nun bringt man den Behälter in ein Luftbad, verbindet ihn mit dem Sublimationsaufsatz und sublimiert bei 150—180° unter vermindertem Druck das überschüssige Phosphorpentachlorid ab. Nach dessen Entfernung steigert man die Temperatur, worauf bei 190° und einem Vakuum von 10 mm ein schönes gelbes Chlorierungsprodukt übersublimiert. In 3—4 Stunden lässt man die Temperatur langsam auf 270° steigen; die Ausbeute an gelbem Sublimat beträgt 7 g oder 80% der Theorie.

Die Substanz ist zur Weiterverarbeitung bereits verwendbar, bedarf aber zur Analyse noch einer umständlichen Reinigung. 0.3 g wurden in 50 cm³ Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit Wasser gefällt. Nach Trocknen auf dem Wasserbad wurde das feine gelbe Pulver nochmals bei einer Badtemperatur von 250° unter 10 mm Druck sublimiert. Die gelben Nädelchen sind leicht löslich in heissem Dioxan, einigermassen auch in heissem Eisessig, in den übrigen Medien schwer löslich. Spuren der Substanz lösen sich in Alkohol mit blauer Fluoreszenz. Die Substanz sintert ohne eigentlichen Smp. bei ca. 260° und schmilzt unter Zersetzung gegen 300°.

3,699 mg Subst. gaben 5,960 mg CO_2 und 0,610 mg H_2O
2,976 mg Subst. gaben 0,212 cm³ N_2 (21,5°, 759 mm)
11,523 mg Subst. gaben 20,290 mg AgCl

$C_{12}H_4N_2Cl_4$ Ber. C 45,28 H 1,27 N 8,80 Cl 44,65%
Gef. „ 43,81 „ 1,85 „ 8,24 „ 43,52%

Die Summe der gefundenen Werte beträgt nur 97,4%, doch war die Substanz schwer verbrennbar und hinterliess einen kleinen Rückstand. Bei Extrapolation auf eine Summe von 100% stimmen die Werte gut.

---

[1]) Eine genaue Beschreibung findet sich in der handschriftlichen Diss. von *Ch. Petitjean*, Basel 1938.

1,5-Anthrazolin-monohydrat (XXVI).

2 g des beschriebenen Tetrachlorderivates werden mit 50 cm³ einer 20-proz. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig versetzt und zusammen mit 1,5 g rotem Phosphor im Bombenrohr im Schüttelofen erwärmt. Man hält die Temperatur 90 Minuten bei 150—173° und öffnet nach Erkalten mit Vorsicht (Phosphorwasserstoffflamme). Der Inhalt wird mit Wasser in ein Becherglas gespült und die braune Lösung mit Bisulfit auf hellgelb entfärbt. Das Filtrat vom Phosphor wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und der weisse flockige Niederschlag am besten durch viermaliges Ausschütteln mit je 100 cm³ Chloroform in Lösung gebracht. Die rot-violett fluoreszierende Chloroformlösung wird einmal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der braune Rückstand ergibt beim Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 0,35 g Ausbeute. Das Produkt wird im Bad von 240° bei 10 mm sublimiert (0,17 g), weiterhin aus 15-proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle und folgendem Eindampfen umkrystallisiert. Bei längerem Stehen im Eisschrank erhält man schöne weisse Nadelbüschel; Ausbeute 0,1 g nach Trocknen auf dem Wasserbad. Das Umkrystallisieren wird jetzt aus 10-proz. Alkohol noch zweimal wiederholt. Die einheitlich aussehenden verfilzten Nadeln verwittern auf dem Wasserbad; sie wurden noch 4 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet. Leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem, besser in heissem Wasser. Die Lösungen fluoreszieren blaurötlich. Das Produkt ist halogenfrei und löst sich spielend in Säuren. Die Substanz sintert bei 228°, wird bei 234° feucht und schmilzt bei 240—242° ohne Zersetzung.

4,706 mg Subst. gaben 12,485 mg CO_2 und 2,200 mg H_2O
2,849 mg Subst. gaben 0,366 cm³ N_2 (20°, 730 mm)
$C_{12}H_8N_2 \cdot 1\,H_2O$ Ber. C 72,73 H 5,05 N 14,14%
Gef. „ 72,36 „ 5,23 „ 14,38%

Weitere Fraktionen aus der Mutterlauge zeigen nach Schmelzpunkt und Analyse völlige Übereinstimmung.

Das Pikrat, in Alkohol durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure als gelbes Pulver gefällt und mit Alkohol gewaschen, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

1,850 mg Subst. gaben 0,273 cm³ N_2 (18°, 744 mm)
$C_{24}H_{14}O_{14}N_8 \cdot 1H_2O$ Ber. N 17,07 Gef. N 16,95%

Anhang: Über die Darstellung des *Raney*-Katalysators im Laboratorium[1]).

Zur Darstellung der erforderlichen Nickel-Aluminium-Legierung wurde in der Regel eine Thermit-Mischung von Nickeloxyd und Aluminium mit einer Zündkirsche zur Reaktion gebracht oder Nickel mit Aluminium bei hoher Temperatur zusammen-

[1]) Vgl. *Raney*, Am. Soc. **54**, 4116 (1932); *Dupont*, Bl. [5] **3**, 1021, 1022 (1936); *Paul* und *Hilly*, Bl. [5] **3**, 2330—2332 (1936).

geschmolzen. Da hierzu die Schmelztemperatur des Nickels (ca. 1450°) erreicht werden muss, haben wir das Verfahren in folgender Weise vereinfacht: 550—600 g Aluminium in Barren oder Stangen werden in einem mit Backsteinen gestützten Hessischen Tiegel im Koksfeuer einer Schmiedeesse geschmolzen. Darauf gibt man 500 g Nickel in Würfeln hinzu und bedeckt das ganze mit etwas Borax. Durch kräftiges Aufblasen von Sauerstoff wird das Aluminium entzündet und liefert in heftiger Reaktion unter starkem Funkensprühen (Vorsicht) die zum Schmelzen des Nickels nötige Wärme. Man lässt die Legierung noch 10 Minuten im Feuer und zerschlägt nach Erkalten den Tiegel.

Der Regulus wird in einem grossen Eisenmörser zu haselnussgrossen Stücken zerschlagen[1]), in einer Stahlkugelmühle pulverisiert und durch ein feines Drahtnetz gesiebt. Auch in dieser Pulverform ist die Legierung anscheinend unbegrenzt haltbar.

Die Fertigstellung zum Gebrauch lässt sich in einem Arbeitstag ausführen. 200 g der pulvrigen Legierung werden in kleinen Portionen in einen Liter eisgekühlte 25-proz. Natronlauge (im starkwandigen 2 Liter-Pyrex-Becherglas) unter starkem Rühren innert einer Stunde eingetragen, wobei starke Wasserstoffentwicklung und Selbsterwärmung eintritt. Darauf erwärmt man auf dem Drahtnetz unter fortwährendem Rühren zunächst vorsichtig, dann stärker bis zum kräftigen Kochen und dampft in einer Stunde auf den dritten Teil ein. Nach Kühlung mit Eis versetzt man mit einem Liter kaltem Wasser, rührt zur Lösung des Natrium-aluminats wieder einige Minuten und dekantiert nach Absitzen vom schweren (Aluminium-haltigen) Nickelschlamm. Man dampft letzteren nochmals unter Rühren mit einem Liter 25-proz. Natronlauge auf ein Drittel des Volumens ein und wäscht nach Abgiessen der Lösung den Schlamm noch zweimal mit je einem Liter Wasser aus (Leitungswasser genügt). Der abgesaugte Katalysator wird auf der Nutsche mit mehreren Litern Leitungswasser unter Saugen und schliesslich mit 300 cm³ gewöhnlichem Alkohol unter schwachem Saugen ausgewaschen. Hierbei muss der Katalysator immer alkoholfeucht bleiben, da er sich sonst entzündet (Achtung auf Substanzreste am Rand der Nutsche!). Der fertige alkoholfeuchte Katalysator wird mit dem Löffel in eine gut verschliessbare Flasche gebracht, und der Rest mit gewöhnlichem Alkohol nachgespült.

Auf Filtrierpapier soll er nach Verdunsten des Alkohols unter lebhaftem Sprühen verbrennen. Der fertige Katalysator zeigt nach 3 Wochen eine Abnahme der Aktivität und versprüht nach einem Monat nicht mehr, ist aber trotzdem für manche Zwecke noch brauchbar.

Auch an diesem Katalysator konnten wir die von *H. Rupe* an seinem Nickelkatalysator (auf Tonpulver als Trägersubstanz) gemachte Erfahrung bestätigen, dass die Hydrierungen in Gegenwart von etwas Wasser viel besser verlaufen.

[1]) Nach einigen Monaten Alterung gelingt dies viel leichter.

Curriculum vitae.

Ich, *Eduard Preiswerk*, von Basel, wurde am 20. Januar 1912 als Sohn des Dr. phil. Eduard Preiswerk, Gymnasiallehrer in Basel, und seiner Gattin Susanne geb. Oeri geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule, des unteren und oberen humanistischen Gymnasiums, erhielt ich im Frühjahr 1930 das Reifezeugnis. Zum Studium der Chemie immatrikulierte ich mich an der Universität Basel im Sommersemester 1930.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter, bei welchem ich im Sommersemester 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ablegte. Unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe erlernte ich dann in der organischen Abteilung der Chemischen Anstalt die präparativen und analytischen Methoden der organischen Chemie, um im Wintersemester 1935 1936 das Vorexamen in organischer Chemie abzulegen.

Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli begann ich hierauf vorliegende Arbeit, welche ich im Sommersemester 1938 zum Abschluss brachte.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Bernoulli, Buchner, Bürki, Erlenmeyer, Fichter, Fischer, Hagenbach, Reinhard, Ruggli, Rupe, Salin, Veillon und Zehnder.

Allen diesen Herren möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen bestens danken.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Ruggli spreche ich für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen für meine Dissertationsarbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.